

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338817

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08L 57/10
// C08F220/32

(21)Application number : 2001-145614

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.2001

(72)Inventor : YANAI KENTARO
KAWAI MICHIIRO**(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition that shows little lowering of transparency, and little discoloration at a high temperature.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition comprises a thermoplastic resin, and a vinyl polymer obtained by polymerizing a vinyl monomer having an epoxy group and another vinyl monomer at 180-350°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP2002338817.A...

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

TOAGOSEI CO LTD

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition that shows little lowering of transparency, and little discoloration at a high temperature.**SOLUTION:** This thermoplastic resin composition comprises a thermoplastic resin, and a vinyl polymer obtained by polymerizing a vinyl monomer having an epoxy group and another vinyl monomer at 180-350°C.

Inventor(s):

YANAI KENTARO

KAWAI MICHIIHIRO

Application No. 2001145614 JP2001145614 JP, Filed 20010515, A1 Published 20021127

Int'l Class: C08L10100

C08L05710 C08F22032

Patents Citing This One No US, EP, or WO patent/search reports have cited this patent.

JP2002338817

Publication Title:

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition that shows little lowering of transparency, and little discoloration at a high temperature.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition comprises a thermoplastic resin, and a vinyl polymer obtained by polymerizing a vinyl monomer having an epoxy group and another vinyl monomer at 180-350 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338817
(P2002-338817A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	データ* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
57/10		57/10	4 J 1 0 0
// C 0 8 F 220/32		C 0 8 F 220/32	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-145614(P2001-145614)

(22) 出願日 平成13年 5 月15日 (2001. 5. 15)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋 1 丁目14番 1 号

(72) 発明者 谷内 健太郎

愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東

亜合成株式会社内

(72) 発明者 河合 道弘

愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東

亜合成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高温条件下において、透明性の低下が小さく、変色しにくい熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂ならびにエポキシ基を有するビニル単量体および他のビニル単量体を 180～350℃の温度で重合させて得られるビニル単量体を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記のA成分及びB成分を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

A成分：熱可塑性樹脂

B成分：エポキシ基を有するビニル単量体及び他のビニル単量体を180～350℃の温度で重合させて得られるビニル重合体

【請求項2】 前記熱可塑性樹脂は、塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂から選ばれる少なくとも1種類の熱可塑性樹脂である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 前記ビニル重合体は、末端に二重結合を有するビニル重合体を含み、ビニル重合体全量を基準として、末端に二重結合を有するビニル重合体の割合が、20質量%以上である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂及びエポキシ基を有するビニル重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エポキシ基を有するビニル重合体が添加された熱可塑性樹脂組成物は知られている。例えば、エポキシ基を有するビニル重合体は、ポリアミドなどの官能基を有する熱可塑性樹脂及びポリプロピレン樹脂の相溶化剤として有用である（特開平1-170657号公報）。また、可塑剤を含有する軟質塩化ビニル樹脂組成物に添加されて、可塑剤の移行を抑える効果がある（特開平2-105843号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のエポキシ基を有するビニル重合体が添加された熱可塑性樹脂は高温条件下で、透明性が低下し、変色しやすいという問題点がある。本発明は、上記のような従来技術の問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、高温条件下でも透明性の低下が小さく、変色しにくい熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【発明を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物は、下記のA成分及びB成分を含有することを特徴とするものである。

A成分：熱可塑性樹脂

B成分：エポキシ基を有するビニル単量体及び他のビニル単量体を180～350℃の温度で重合させて得られるビニル重合体。

請求項2の記載の熱可塑性樹脂組成物は、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物において、熱可塑性樹脂が塩化

ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂から選ばれる少なくとも1種類の熱可塑性樹脂であることを特徴とするものである。請求項3の記載の熱可塑性樹脂組成物は、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物において、エポキシ基を有するビニル重合体が、末端に二重結合を有するビニル重合体を含み、ビニル重合体全量を基準として、末端に二重結合を有するビニル重合体の割合が、20質量%以上であることを特徴とするものである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体化した実施形態について説明する。本明細書において、（メタ）アクリルとはアクリルまたはメタクリルを意味する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、下記のA成分及びB成分を含有している。

A成分：熱可塑性樹脂

B成分：エポキシ基を有するビニル単量体及び他のビニル単量体を180～350℃の温度で重合させて得られるビニル重合体。

【0006】A成分は熱可塑性樹脂である。熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられ、これらの混合物であってもよい。

【0007】B成分は、エポキシ基を有するビニル単量体及び他のビニル単量体を180～350℃の温度で重合させて得られるビニル重合体である。180～350℃の重合温度では、重合開始剤や連鎖移動剤を使用することなく、比較的低分子量のビニル重合体が得られる。このようにして得られるエポキシ基を有するビニル重合体が添加された成形物は、高温条件下で、透明性の低下が小さく、変色しにくい。重合温度が180℃未満の場合、重合開始剤や連鎖移動剤が必要となる。この場合、成形物は変色しやすく、また、成形物からは好ましくない臭気が発生する。重合温度が350℃を超える場合、重合反応中に分解反応が起きやすく、成形物が変色しやすい。

【0008】上記のように構成されるビニル重合体は、エポキシ基を有するビニル単量体及び他のビニル単量体を、公知の方法で重合させることにより製造される。ビニル重合体の好ましい製造方法としては、特表昭57-502171号公報、特表昭59-6207号公報、及び特表昭60-215007号公報に開示される攪拌槽式反応器を使用する高温連続重合による方法がある。すなわち、所定の温度及び圧力に設定された反応器内に上記の単量体の混合物を一定の供給速度で連続して供給し、その供給量に見合う量の反応液を抜き出す方法である。これらの重合は高温で行われるので、分子量分布の小さいエポキシ基を有するビニル重合体が製造される。

なお、重合開始剤の使用は任意である。重合開始剤を使用する場合、重合開始剤の構成原料中の好ましい使用濃度は1質量%以下である。

【0009】エポキシ基を有する単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸β-メチルグリシジル等が挙げられる。エポキシ基を有するビニル単量体単位の量は、B成分全構成単位の5~90質量%の範囲が好ましい。5質量%を下まわると、所望の効果が得られない。90質量%を上まわると得られた熱可塑性樹脂組成物の成形性が低下する。

【0010】一方、他のビニル単量体の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等が挙げられる。他のビニル単量体単位の量は、B成分全構成単位の10~95質量%の範囲が好ましい。

【0011】熱可塑性樹脂組成物に含まれるB成分の量は、A成分100質量部に対して好ましくは1~50質量部である。1質量部を下まわると、所望の効果が得られない。50質量部を上まわると、得られた熱可塑性樹脂組成物の成形性が低下する。

【0012】エポキシ基を有するビニル重合体には、その末端に二重結合を有するビニル重合体が含まれる。末端に二重結合を有するビニル重合体は、表面のべとつきにくい成形物を得るのに効果的である。その理由は、エポキシ基を有するビニル重合体が有する末端二重結合が、成形物中の他の成分と何らかの反応をするためと推測している。全ビニル重合体中における、末端に二重結合を有するビニル重合体の割合は、20質量%以上が好ましい。二重結合を有するものの割合は、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより求められる平均分子量及び核磁気共鳴スペクトルにより求められる二重結合の濃度から算出することができる。このようにして算出された、重合体1分子あたりが有する末端二重結合の平均個数(末端二重結合の総数を重合体の分子数で割ったもの)を末端二重結合指数という。

【0013】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、A成分及びB成分以外のその他の成分として、体質顔料、着色顔料、可塑剤、架橋剤、などが添加されたものであってもよい。

【0014】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。なお、以下の各例における「部」は「質量部」を意味する。

(製造例1) 単量体混合液を調製し、原料タンクに貯蔵した。単量体混合液は、メタクリル酸グリシジル(以下、GMAという。)50部、スチレン49部(以下、Stという。)、メタクリル酸メチル(以下、MMAと

いう。)1部、キシレン20部、及びジブチルパーオキサイド0.2部を含む。熱媒油を備えた容量500mlの加圧式攪拌槽型反応器を、3-エトキシプロピオン酸エチルで満たした。反応器内温度を165℃に維持し、圧力調節器により反応器内の圧力を1.5MPaに調整した。反応器の圧力を一定に保ちながら、単量体混合液を原料タンクから反応器に連続的に供給した。このとき、単量体混合液の反応器内での滞留時間が12分となるように供給速度を設定した。詳しくは、単量体溶液は一定の供給速度(41g/分)で反応器に供給された。また、単量体混合液の供給体積と等しい体積の反応物を反応器の出口から連続的に抜き出した。単量体混合液の供給開始直後に反応器内温度が一旦低下した。その後、重合熱により、反応器内温度が上昇した。ヒータの制御により、反応温度は190℃に保持された。反応温度が安定した時点から、反応液の回収を開始した(回収開始時)。回収開始時から49分間にわたって、反応を継続した。これにより、2000gの単量体混合液が供給され、反応器から抜き出された反応液を薄膜蒸発器に導入した。240℃、30kPaの雰囲気下で、反応液から未反応単量体及び溶剤等の揮発成分を除去した。これにより、約1700gの固形樹脂(重合体1)が得られた。重合体1のガスクロマトグラフ分析の結果によれば、重合体1中の未反応単量体は1.2%以下であることが分かった。

【0015】重合体1の諸物性について説明する。テトラヒドロフラン溶媒を使用したゲルパーミエーションクロマトグラフから、まず、重合体1の分子量を求めた。その分子量をポリスチレン換算して、重合体1の数平均分子量(以下、Mnという。)を算出した。重合体1のMnは10200であり、重量平均分子量(以下、Mwという。)は20500であった。重合体1の多分散度は2.01であった。重合体1のエポキシ価を塩酸-ジオキサン法により測定した。そのエポキシ価は、3.2meq/gであった。重合体1の末端二重結合指数は0.29であった。

【0016】(製造例2) GMA50部、St49部、MMA1部およびアゾイソブチロニトリル2部を加えた単量体混合液を、還流下にあるキシレン67部中に徐々に添加し、滴下終了後6時間重合した。重合終了後、減圧下に反応液から未反応単量体及び溶剤等の揮発成分を除去し、比較重合体2を得た。ガスクロマトグラフ分析の結果によれば、比較重合体2中の未反応単量体は1.2%以下であることが分かった。重合体1の場合と同様の方法を用いて比較重合体2の物性を調べた。比較重合体2のMnは5500であり、Mwは21000であった。比較重合体2の多分散度は3.82であった。比較重合体2のエポキシ価は、3.2meq/gであった。比較重合体2の末端二重結合指数は0であった。

【0017】(実施例及び比較例) 熱可塑性樹脂組成物

を高温条件下に保管して、組成物の透明性及び変色の評価を行った。重合体1または比較重合体2を5部又は10部と、塩化ビニル樹脂100部、可塑剤ジオクチルフタレート（以下、DOPという。）50部及び熱安定剤3部とを混合し、混練した。混練物を厚さ1mmのシートに成形した。その成形体について以下のように高温条件下での透明性の変化及び変色を評価した。塩化ビニル樹脂としてはヴィテック株式会社製の商品名PVC T S1100を使用し、可塑剤DOPはチッソ株式会社製のジ-2-エチルヘキシルフタレート（Mw：390、粘度：52cP）を使用し、熱安定剤としては旭電

化工業株式会社製の商品名アデカスタブRu p-14を使用した。

【0018】・透明性の評価

3cm平方の試験片を用意した。その試験片をオープン180℃で70分間又は160分間加熱処理した。日本電子工業株式会社製の色差計Σ80を用い加熱処理前後のHAZEを測定し、透明性の変化を評価した。結果を表1に示す。表1において、Hの値が小さいほど透明性が良好であることを示す。

【0019】

【表1】

重合体	添加量(部)	初期値			70分後			160分後		
		H	L	D	H	T	D	H	T	D
なし	0	14.8	87.1	12.4	17.7	84.7	15.0	22.5	87.8	15.1
重合体1	5	17.4	86.0	14.8	25.7	73.8	18.7	28.9	77.8	21.9
比較重合体2	5	18.8	84.8	15.7	28.3	75.8	21.5	28.5	76.5	21.5

【0020】・変色の評価

b値の変化(Δb)によって変色を評価した結果を表2に示す。Δbの絶対値が小さいほど変色が少ないことを

意味する。

【0021】

【表2】

重合体	添加量(部)	70分後		160分後	
		Δb ₇₀ b ₀ -b ₇₀	相対評価	Δb ₁₆₀ b ₀ -b ₁₆₀	相対評価
なし	0	28.77	×	38.88	×
重合体1	5	7.93	○	28.41	○
比較重合体2	5	14.2	○	32.34	△
なし	0	28.78	×	38.86	×
重合体1	10	14.54	○	28.94	○
比較重合体2	10	18.49	△	32.29	△

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、高温条件下で、透明性

の低下が小さく、変色しにくい熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA01W BB12W BC07X BD04W
BG04X BG05X BG07X BN15W
CD19X CG00W CL00W
4J100 AB02Q AB03Q AL03Q AL04Q
AL09Q AL10P CA04 CA27
FA28